

PAT-NO: JP02002326860A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002326860 A

TITLE: PRESSURE DRAG EFFECT CERAMIC MATERIAL AND  
DYNAMIC QUANTITY SENSOR MATERIAL

PUBN-DATE: November 12, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAJIMA, SHIN	N/A
MAKINO, HIROAKI	N/A
ASAI, MITSURU	N/A
KAMIYA, NOBUO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC	N/A

APPL-NO: JP2001133129

APPL-DATE: April 27, 2001

INT-CL (IPC): C04B035/00, C04B035/50

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pressure drag effect ceramic material that scarcely changes resistance against temperature, and to provide a dynamic quantity sensor material utilizing the ceramic material.

SOLUTION: This ceramic material has a perovskite structure and a composition expressed by  $\text{RExCeyAEa-x-yMnO}_{3-z}$  (RE is a rare-earth element except Ce; AE is an alkaline earth metal element;  $0.60 \leq x \leq 0.85$ ,  $0.001 \leq y \leq 0.2$ ,  $-0.2 \leq z \leq 0.5$ ,  $0.9 \leq a \leq 1.1$ ).

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-326860

(P2002-326860A)

(43) 公開日 平成14年11月12日 (2002. 11. 12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-73-ト\* (参考)

C 0 4 B 35/00

C 0 4 B 35/50

4 G 0 3 0

35/50

35/00

H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-133129(P2001-133129)

(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 田島 伸

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 牧野 浩明

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100079142

弁理士 高橋 祥泰 (外1名)

最終頁に続く

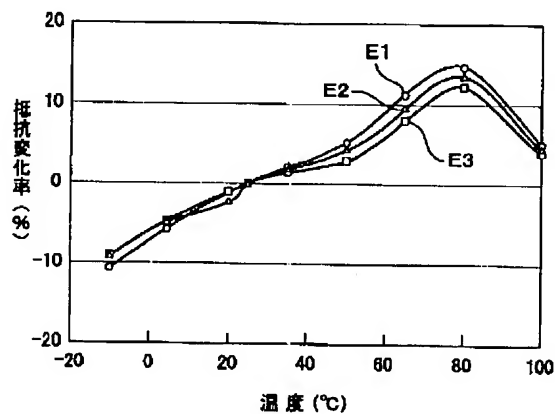
(54) 【発明の名称】 圧力抵抗効果セラミック材料および力学量センサ材料

(57) 【要約】

【課題】 温度に対する抵抗値の変化が小さい圧力抵抗効果セラミック材料およびこれを用いた力学量センサ材料を提供すること。

【解決手段】  $RE_xCe_yAE_{a-x-y}MnO_{3-z}$  (RE: Ceを除く希土類元素, AE: アルカリ土類元素,  $0.60 \leq x \leq 0.85$ ,  $0.001 \leq y \leq 0.2$ ,  $-0.2 \leq z \leq 0.5$ ,  $0.9 \leq a \leq 1.1$ ) の組成を有し、ペロブスカイト型構造を有する。

(図2)



—○—  $(La_{0.75}Ce_{0.05}Sr_{0.25})MnO_3$   
(1400°C, 10h)  
—□—  $(La_{0.75}Ce_{0.05}Sr_{0.25})MnO_3$   
(1400°C, 10h → 1300°C, 4h)  
—◇—  $(La_{0.75}Ce_{0.05}Sr_{0.25})MnO_3$   
(1400°C, 10h → 1200°C, 4h)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $RE_xCe_yAE_{a-x-y}MnO_{3-z}$  ( $RE: Ce$ を除く希土類元素,  $AE: Alkali土類元素$ ,  $0.60 \leq x \leq 0.85$ ,  $0.001 \leq y \leq 0.2$ ,  $-0.2 \leq z \leq 0.5$ ,  $0.9 \leq a \leq 1.1$ )の組成を有し、ペロブスカイト型構造を有することを特徴とする圧力抵抗効果セラミック材料。

【請求項2】 請求項1において、上記圧力抵抗効果セラミック材料は、温度 $20^\circ C \sim 100^\circ C$ の範囲内において抵抗値の極大点を有し、温度 $25^\circ C$ での比抵抗は $0.01 \Omega m$ 以下、温度 $25^\circ C$ での圧力に対する抵抗変化率が $0.005\%/MPa$ 以上であることを特徴とする圧力抵抗効果セラミック材料。

【請求項3】 電気絶縁性セラミック材料よりなるマトリックスに圧力抵抗効果セラミック材料を分散してなる複合材料よりなり、かつ、上記圧力抵抗効果セラミック材料が $RE_xCe_yAE_{a-x-y}MnO_{3-z}$  ( $RE: Ce$ を除く希土類元素,  $AE: Alkali土類元素$ ,  $0.60 \leq x \leq 0.85$ ,  $0.001 \leq y \leq 0.2$ ,  $-0.2 \leq z \leq 0.5$ ,  $0.9 \leq a \leq 1.1$ )の組成を有すると共に、ペロブスカイト型構造を有することを特徴とする力学量センサ材料。

【請求項4】 請求項3において、上記圧力抵抗効果セラミック材料は、温度 $20^\circ C \sim 100^\circ C$ の範囲内において抵抗値の極大点を有し、温度 $25^\circ C$ での比抵抗は $0.001 \Omega m \sim 100 \Omega m$ 、温度 $25^\circ C$ での圧力に対する抵抗変化率が $0.005\%/MPa$ 以上、4点曲げ強度 $200 MPa$ 以上であることを特徴とする力学量センサ材料。

【請求項5】 請求項3又は4において、上記電気絶縁性セラミック材料はジルコニアであり、上記圧力抵抗効果セラミック材料は $La_xCe_ySr_{a-x-y}MnO_{3-z}$ 粒子 ( $0.2 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.1$ ,  $0 \leq z \leq 0.3$ ,  $0.9 \leq a \leq 1.1$ )であることを特徴とする力学量センサ材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】本発明は、力学量センサ材料およびこれを利用可能な圧力抵抗効果セラミック材料に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来、力、圧力、トルク、速度、加速度、位置、変位、衝撃力、重量質量、真空度、回転力、振動、騒音等の力学的な変化量を歪み(応力)を介して計測する力学量センサの構成材料、すなわち圧力抵抗効果を有する材料として半導体のシリコン単結晶及び炭化珪素等が使用されている。また、圧力抵抗効果材料として、強相関電子系のペロブスカイト型複合酸化物である $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 等も知られている。ここに圧力抵抗効果とは、材料に圧縮応力、引張応力、剪断応力、静水圧応力が加わった際に、材料の電気抵抗が変化する現

象のことである。

## 【0003】

【解決しようとする課題】しかしながら、従来の圧力抵抗効果セラミック材料は、温度変化率が比較的大きい。そのため、従来の圧力抵抗効果セラミック材料を用いて力学量センサを構成した場合には、温度に対する抵抗値の変化を補正するために、高価な温度補償回路を設ける必要があった。このため、センサ構成が複雑となり、コスト高となる問題があった。

10 【0004】本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、温度に対する抵抗値の変化が小さい圧力抵抗効果セラミック材料およびこれを用いた力学量センサ材料を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題の解決手段】第1の発明は、 $RE_xCe_yAE_{a-x-y}MnO_{3-z}$  ( $RE: Ce$ を除く希土類元素,  $AE: Alkali土類元素$ ,  $0.60 \leq x \leq 0.85$ ,  $0.001 \leq y \leq 0.2$ ,  $-0.2 \leq z \leq 0.5$ ,  $0.9 \leq a \leq 1.1$ )の組成を有し、ペロブスカイト型構造を有する

20 ことを特徴とする圧力抵抗効果セラミック材料にある(請求項1)。  
【0006】本発明の圧力抵抗効果セラミック材料は、上記2種類の希土類元素を含有し、そのうち1つとして $Ce$ を有する、ペロブスカイト型構造の導電性酸化物である。そして、この $Ce$ を必須元素とし、さらに $Ce$ 以外の希土類元素をも含有させることによって、従来よりも温度に対する抵抗値の変化率を小さくすることができる。そのため、温度に対する抵抗値の変化を補正する際に、その補正量を従来よりも小さくすることができ、適用すべき温度補償回路を簡易な安価なものとすることができる、あるいは温度補償回路そのものを不要とすることができる。

【0007】それ故、本発明の圧力抵抗効果セラミック材料を用いて力学量センサ材料を構成し、さらにその力学量センサ材料を用いて力学量センサを構成した際に、低価格で高精度のものを得ることができる。なお、上記圧力抵抗効果セラミック材料は、これ単独で(単相で)力学量センサ材料を構成することもできるし、後述するごとく複合化することもできる。

40 【0008】第2の発明は、電気絶縁性セラミック材料よりなるマトリックスに圧力抵抗効果セラミック材料を分散してなる複合材料よりなり、かつ、上記圧力抵抗効果セラミック材料が $RE_xCe_yAE_{a-x-y}MnO_{3-z}$  ( $RE: Ce$ を除く希土類元素,  $AE: Alkali土類元素$ ,  $0.60 \leq x \leq 0.85$ ,  $0.001 \leq y \leq 0.2$ ,  $-0.2 \leq z \leq 0.5$ ,  $0.9 \leq a \leq 1.1$ )の組成を有すると共に、ペロブスカイト型構造を有することを特徴とする力学量センサ材料にある(請求項3)。

【0009】本発明は、上述した第1の発明に係る圧力抵抗効果セラミック材料を用いて複合材料を構成し、こ

れを力学量センサ材料としたものである。上記複合材料は、上記のごとく、電気絶縁性セラミック材料よりなるマトリックスに圧力抵抗効果セラミック材料を分散してなる。そして、上記マトリックスを構成する電気絶縁性セラミックス材料は、高い圧縮強度を有しているので、力学量センサ材料全体の強度を高めることができる。それ故、力学量センサ材料自体が直接高い荷重を受ける構造を容易に実現することができる。

【0010】さらに、上記マトリックス中には、上記圧力抵抗効果セラミック材料を分散してある。そのため、マトリックス中には上記圧力抵抗効果セラミック材料が連なっている導電パスが形成され、圧力の付与によって圧力抵抗変化効果を得ることができる。そして、このように、上記電気絶縁性セラミック材料と圧力抵抗効果セラミック材料とを組み合わせた複合材料を適用することにより、力学量センサ材料自体が高強度となり、測定範囲が広い力学量センサ材料を得ることができる。

【0011】さらに、上記圧力抵抗効果セラミック材料は上記のごとく温度に対する抵抗値の変化率を小さくすることができる。そのため、上記複合材料としての力学量センサ材料全体の温度に対する抵抗値の変化率も小さくなる。そのため、この力学量センサ材料を用いれば、適用すべき温度補償回路を簡易で安価なものとする。あるいは温度補償回路を不要とすることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】上記第1の発明（請求項1）における圧力抵抗効果セラミック材料は、上記のごとく  $RE_xCe_yAE_{a-x-y}MnO_{3-z}$  ( $RE: Ce$ を除く希土類元素,  $AE: アルカリ土類元素$ ,  $0.60 \leq x \leq 0.85$ ,  $0.001 \leq y \leq 0.2$ ,  $-0.2 \leq z \leq 0.5$ ,  $0.9 \leq a \leq 1.1$ ) の組成を有する。ここで、上記  $x$  が  $0.60$  未満の場合には圧力抵抗効果が小さくなり、センサとして利用できないという問題がある。一方、上記  $x$  が  $0.85$  を超える場合には比抵抗の温度特性が大きくなるという問題がある。

【0013】また、上記  $y$  が  $0.001$  未満の場合には、比抵抗の温度特性が大きくなるという問題がある。一方、上記  $y$  が  $0.2$  を超える場合にも、比抵抗の温度特性が大きくなるという問題がある。

【0014】また、上記  $z$  が  $-0.2$  未満の場合には、比抵抗の温度特性が大きくなるという問題がある。一方、上記  $z$  が  $0.5$  を超える場合にも比抵抗の温度特性が大きくなるという問題がある。

【0015】また、上記  $a$  が  $0.9$  未満の場合には比抵抗の温度特性が大きくなるという問題がある。一方、上記  $a$  が  $1.1$  を超える場合にも比抵抗の温度特性が大きくなるという問題がある。

【0016】そして、特に望ましい圧力抵抗効果セラミック材料としては、上記  $RE$  が  $La$ 、 $AE$  が  $Sr$  あるいは  $Ba$ 、即ち、 $La_xCe_ySr_{a-x-y}MnO_{3-z}$  あるいは

$La_xCe_yBa_{a-x-y}MnO_{3-z}$  であり、 $0.2 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.1$ ,  $0 \leq z \leq 0.3$  であることが好ましい。この場合には、温度変化に対する抵抗変化率をさらに低減することができる。

【0017】また、上記圧力抵抗効果セラミック材料は、温度  $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  の範囲内において抵抗値の極大点を有し、温度  $25^\circ\text{C}$  での比抵抗は  $0.01 \Omega\text{m}$  以下、温度  $25^\circ\text{C}$  での圧力に対する抵抗変化率が  $0.005\%/MPa$  以上であることが好ましい（請求項2）。

【0018】即ち、上記抵抗値の極大点を  $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  の範囲に設定することによって、力学量センサの使用温度域内に上記抵抗値の極大点を位置させることができる。そのため、力学量センサの使用温度域内の温度変化に対する抵抗値の変化をさらに小さくすることができる。

【0019】また、温度  $25^\circ\text{C}$  での圧力に対する抵抗変化率を  $0.005\%/MPa$  以上とすることにより、センサとして十分な特性が得られる。一方、 $0.005\%/MPa$  未満の場合には、変化率が小さくセンサとして利用できないという問題がある。

【0020】次に、上記第2の発明に（請求項3）においても、上記圧力抵抗効果セラミック材料の組成限定理由は上記と同様である。そして、上記と同様に、圧力抵抗効果セラミック材料は、温度  $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  の範囲内において抵抗値の極大点を有し、温度  $25^\circ\text{C}$  での比抵抗は  $0.001 \Omega\text{m} \sim 100 \Omega\text{m}$ 、温度  $25^\circ\text{C}$  での圧力に対する抵抗変化率が  $0.005\%/MPa$  以上、4点曲げ強度  $200 MPa$  以上であることが好ましい（請求項4）。

【0021】また、上記電気絶縁性セラミック材料はジルコニアであり、上記圧力抵抗効果セラミック材料は  $La_xCe_ySr_{a-x-y}MnO_{3-z}$  粒子 ( $0.2 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.1$ ,  $0 \leq z \leq 0.3$ ,  $0.9 \leq a \leq 1.1$ ) であることが好ましい（請求項5）。ここでいうジルコニアは、 $ZrO_2$  に各種の添加物を添加したものも含む。例えば  $3Y-ZrO_2$ ,  $12Ce-ZrO_2$  等がある。ジルコニアは、強度が高く、かつ電気絶縁性を有し、上記マトリックスとして有効に利用することができる。なお、上記マトリックス用のセラミックスとしては、ジルコニア以外にも、 $Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $SiO_2$ ,  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $Si_3N_4$  などのセラミックスを適用することも可能である。

【0022】そして、上記圧力抵抗効果セラミック材料と電気絶縁性セラミック材料との複合材料の一種である、 $ZrO_2/(La, Ce, Sr)MnO_3$  複合焼結体センサ材料は、 $-10 \sim 50^\circ\text{C}$  の範囲で温度抵抗率が  $1500 PPM$  以下となり、同時に  $0.005\%/MPa$  以上の抵抗変化率を生じる圧力抵抗効果を有する。そのため、本材料を用いて力学量センサを構成する

場合、温度変化率が小さいため、温度に対する抵抗値の変化を補正するために、比較的安価な温度補償回路を利用できる、もしくは温度補償回路を不要とできる。その結果、本材料を用いた力学量センサは、低価格で高信頼性となり、工業的に有用である。

【0023】上記のごとく優れた特性が得られる理由の詳細は不明だが、以下の理由が考えられる。導電性酸化物( RE, AE ) MnO<sub>3</sub>の導電特性を決定するのは、Mnの3d軌道を主体にする伝導帯の電子構造である。したがって、Mnの価数により( RE, AE ) MnO<sub>3</sub>の電気的特性は、ほぼ決まってしまう。Mnの価数は、組成、酸素欠陥量で決定される。たとえば、組成の影響として、REは3価、AEは2価であるため、AE量が増えれば、Mnの4価が増えることになる。酸素欠陥量が増えれば、Mnの3価が増えることになる。

【0024】Mnの価数がいくらが良いかは一概に言えないが、室温付近での比抵抗の温度特性や、圧力抵抗効果を考えると、Mn<sup>4+</sup>とMn<sup>3+</sup>の割合は、50%≧Mn<sup>4+</sup> / (Mn<sup>4+</sup> + Mn<sup>3+</sup>) ≧20%が適当であると考えられる。プロセスに依存せずMnの価数がほぼこの範囲となるようにすれば、同じ特性の材料が得られるため、工業的に都合が良い。しかし、Mnの価数はプロセスに大きく依存するため、プロセス条件をかなり厳密に制御する必要があった。

【0025】一方、Ceは容易に3価と4価をとる原子であり、周りの環境に応じて、価数が変化する。言い換え、Ceが3価、4価に変化することによって、周りの環境の変化を抑える働きを有する場合がある。この材料系では、製造中に焼結条件による酸素欠陥量の変化、およびZrO<sub>2</sub>と( RE, AE ) MnO<sub>3</sub>との反応による組成の変動によりMn価数の変化が生じる。この結果、プロセスに依存して、ZrO<sub>2</sub> / (La, Ce, Sr) MnO<sub>3</sub>複合焼結体よりなる力学量センサ材料の比抵抗の温度特性が変化することになる。したがって、Ceを添加することにより、Ceが3価、4価に変化して、全体の電子構造の変化を抑え、その結果、比抵抗の温度特性が小さい導電性酸化物系のセンサ材料を得ることができると考えられる。

【0026】

\*【実施例】(実施例1)本発明の実施例に係る圧力抵抗効果セラミック材料につき、図1、図2を用いて説明する。本例では、本発明品であるLa<sub>0.70</sub>Ce<sub>0.05</sub>Sr<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>と、本発明の範囲外である比較品としてのCeを含まないLa<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>を作製し、その特性を比較した。

【0027】本例では、原料としてLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、SrCO<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>を用い、固相反応法により上記2種類の導電性酸化物を作製した。即ち、これらの原料を所望の組成となるように秤量して、ボールミルを用いて20時間湿式混合した。次いで、酸素フロー雰囲気中で温度950℃に10時間保持して仮焼した。次いで、ボールミルで72時間処理して粉末に粉碎した。このように得られたそれぞれの粉末は、XRD(X線回折)の結果から、ペロブスカイト型構造単相であることが確認できた。また得られた粉末の粒径は約2μmであった。

【0028】次に、上記La<sub>0.70</sub>Ce<sub>0.05</sub>Sr<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>とLa<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>をそれぞれ用いて、単相の焼結体を作製した。具体的には、上記各単相の粉末を20MPaにてプレス成形し、次いで300MPaでのCIPを行って焼結した。焼結条件は、温度：1400℃、時間：4時間(h)、雰囲気：酸素フロー(in O<sub>2</sub>)とした。また、焼結後に1200~1300℃、4時間、酸素雰囲気中のアニールを加えたものも2種類作製した。後述する図1、図2において、1400℃とあるものは、1400℃の焼結を行った後アニールを行わなかったもの、1400℃→1300℃とあるものは、1400℃の焼結を行った後1300℃でアニールを行ったもの、1400℃→1200℃とあるものは、1400℃の焼結を行った後1200℃でアニールを行ったものである。

【0029】得られた焼結体を所望形状に加工後、電極付け、リード線の半田付けを行い、4mm×4mm×20mmの力学量センサ素子を作製した。得られた力学量センサ素子の-10℃~100℃までのセンサ特性を4端子法により測定した。

【0030】抵抗の温度特性は以下の式1で表す。

$$\text{温度抵抗変化率}(\%) = 100 \times ((R_T - R_{25}) / R_{25}) \cdots (\text{式1})$$

ここで、R<sub>T</sub>：温度T℃での抵抗、R<sub>25</sub>：25℃での抵抗、である。測定結果は、比較品(La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>単相焼結体)は図1に、本発明品(La<sub>0.70</sub>Ce<sub>0.05</sub>Sr<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>単相焼結体)は図2に示す。

【0031】図1、図2は、いずれも横軸に温度、縦軸に温度抵抗変化率(%)をとったものである。これらの図から、Ceの添加の有無によって大きく特性が異なることがわかる。即ち、図1より知られるごとく、Ce無添加であると、焼結温度やアニール温度によって、比抵抗の温度特性が大きく違うことがわかる。焼結のみで※50

※アニールを行っていないもの(符号C1)は、比抵抗は温度とともに増加する向きを示した。一方、低温でアニール(1200~1300℃)したもの(符号C2、C3)は、比抵抗は温度の上昇とともに低下する半導体的な挙動を示した。

【0032】これに対し、図2に示すごとく、本発明品であるCe添加系(符号E1~E3)では、焼結温度にかかわらず、比抵抗の温度特性はほぼ同じであり、80℃前後に極大値を有する挙動を示した。したがって、Ce添加によりペロブスカイト系Mn酸化物の比抵抗の温

度特性がプロセス条件にあまり影響されないことがわかった。

【0033】(実施例2)本例では、実施例1における仮焼き後の $\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉末と $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉末をそれぞれ用いて、電気絶縁性セラミック材料との複合材料(複合焼結体)を作製し、その特性を測定した。

【0034】即ち、本例では、焼結助剤としての12mol% $\text{CeO}_2$ を添加した $\text{ZrO}_2$ を準備し、その $\text{ZrO}_2$ を上記電気絶縁性セラミック材料として用いた。そして、 $\text{ZrO}_2$ 粉末と、20~30mass%の $\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉末または $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉末と、溶媒としてのソルミックスと、 $\text{ZrO}_2$ ボールとをそれぞれ50mlのポリエチレンポットに入れ、ボールミルにて4時間処理して均一に湿式混合した。

【0035】次いで、得られた混合粉末を20MPaにてプレス成形し、次いで300MPaでのCIPを行って焼結した。焼結条件は1300~1400℃、4時間(h)、酸素雰囲気中とした。また、その後のアニールは行わなかった。得られた焼結体は、実施例1と同様に、所望形状に加工後、電極付け、リード線の半田付け\*

$$\text{感度}(\%) = 100 \times ((R_p - R_0) / R_0) \cdots (\text{式2})$$

ここで、 $R_p$ : 圧力印加中の抵抗値、 $R_0$ : 圧力無印加時の抵抗値、である。

【0038】さらに力学量センサ素子とプレス機を恒温※

$$\text{温度感度特性}(\%) = 100 \times ((G_T - G_{25}) / G_{25}) \cdots (\text{式3})$$

$$KT(\%) = 100 \times (G_{25} \times R_{25} - G_T \times R_T) / G_{25} \times R_{25} \cdots (\text{式4})$$

ここで、 $G_T$ : 温度 $T^\circ\text{C}$ 、100MPa印加での感度、 $G_{25}$ : 25℃、100MPa印加での感度、である。

【0039】本例では、得られた各混合焼結体の特性を焼結条件ごとに分け、LSMO( $\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ )または $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ の添加量★(表1)

\*を行い、4mm×4mm×4mmの力学量センサ素子とした。

【0036】ここで、上記の焼結体、即ち力学量センサ材料1は、図3に示すごとく、電気絶縁性セラミック材料11よりなるマトリックスに圧力抵抗効果セラミック材料12を分散してなる複合材料となった。そして、圧力抵抗効果セラミック材料12は、電気的に連続に繋がるように配設した。なお、同図に示すごとく、孤立して他の圧力抵抗効果セラミック材料12と繋がらないように存在する圧力抵抗効果セラミック材料12もある。また、図3は、模式的に構造を示したものであり、実際の複合材料(力学量センサ材料1)は、電気絶縁性セラミック材料11の各粒子と圧力抵抗効果セラミック材料12の各粒子がそれぞれ焼結された状態で存在する。

【0037】次に、得られた力学量センサ素子の-10℃~100℃までのセンサ特性を2端子法により測定した。なお、温度抵抗変化率(%)は、実施例1に示した式1により表した。また、本例では、圧力抵抗効果は、力学量センサ素子にプレス機を用いて一軸加圧し、80MPaの圧力を印可して抵抗変化を測定し、その感度を式2により表す。

※槽に入れて温度を制御して圧力抵抗効果を測定し、その感度の温度特性および次の式で表されるKTを測定した。

★ごとに、密度、比抵抗、100MPaでの感度を表1に示した。

【0040】

【表1】

焼結条件	LSMO添加量 (wt%)	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$			$\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$		
		密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	比抵抗 ( $\Omega\text{m}$ )	100MPaでの感度 (%)	密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	比抵抗 ( $\Omega\text{m}$ )	100MPaでの感度 (%)
1300℃×4h	22	6.27	70	-1.51	6.28	286	-1.19
	24	6.27	14	-1.54	6.28	30	-1.29
	26	—	—	—	6.28	12	-1.31
1350℃×4h	24	6.27	50	-1.52	6.23	127	-1.21
	26	6.27	18	-1.53	6.24	21	-1.33
	28	6.27	5	-1.50	6.22	20	-1.40
	30	—	—	—	6.29	16	-1.05
1400℃×4h	24	—	—	—	6.16	121	-1.10
	26	—	—	—	6.15	47	-1.15
	28	6.16	35	-1.46	6.19	18	-1.07
	30	6.19	8	-1.48	—	—	—

【0041】次に、本例では、 $\text{ZrO}_2$ -30mass% $\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (本発明品)とZ

$\text{rO}_2-27.5\text{mass}\%\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  (比較品) を例に取り、温度に対する各種変化率を図4、図5に示した。図4、図5は、いずれも横軸に温度、縦軸に各種変化率(%)をとったものである。

【0042】これらの図を比較することによって、図4のCe無添加系(比較品)に比べて、図5のCe添加系(本発明品)は、比抵抗の温度特性がよりフラットになっていることがわかる。さらに、本発明品は、表1に示すごとく、100MPaでの感度は、Ceの添加にかかわらず-1.0%より大きく、力学量センサとして利用可能な特性であった。

【0043】また本発明品は、KTは-10~50℃の範囲で、変化が数%程度であり、安定していることがわかる。したがって、Ce添加により温度補正がより容易な力学センサ材料である $\text{ZrO}_2/(\text{La}, \text{Ce}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 複合焼結体が得られることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における比較品の、温度に対する抵抗変化率を示す説明図。

【図2】実施例1における本発明品の、温度に対する抵抗変化率を示す説明図。

【図3】実施例2における、力学量センサ材料の構成を示す説明図。

【図4】実施例2における比較品の、温度に対する各種変化率を示す説明図。

【図5】実施例2における本発明品の、温度に対する各種変化率を示す説明図。

【符号の説明】

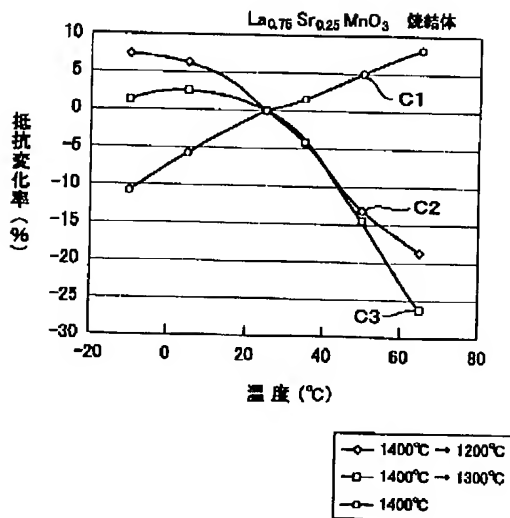
1... 力学量センサ材料、

11... 電気絶縁性セラミック材料、

12... 圧力抵抗効果セラミック材料、

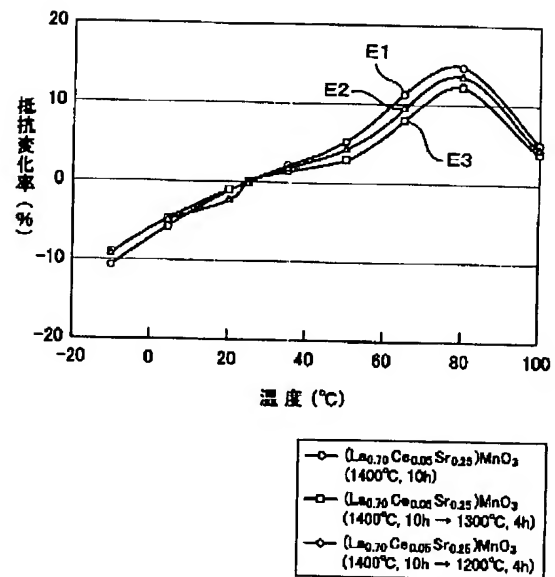
【図1】

(図1)



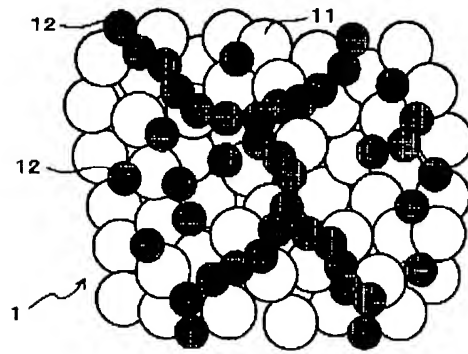
【図2】

(図2)

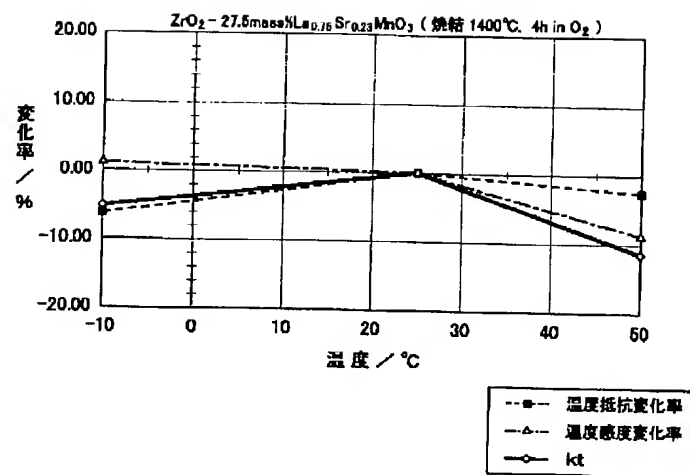


【図3】

(図3)



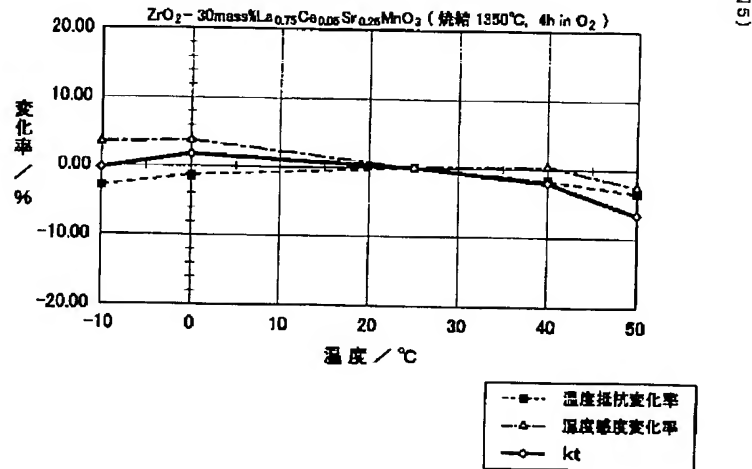
【図4】



(図4)



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 浅井 満

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
 地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 神谷 信雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
 地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4G030 AA05 AA09 AA10 AA11 AA12  
 AA13 AA14 AA17 AA25 BA01  
 BA12 BA18 BA20 GA33